

การกำจัดไนเตรดด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกรีดักชันร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา

ซิลเวอร์ไทเทเนียมไดออกไซด์*

Nitrate Removal Using Photocatalytic Reduction Process with Ag-TiO₂ Catalyst

สุนัย ขวัญยืน¹ ธรรมศักดิ์ ไรจน์วิรุฬห์^{1*} อรรธรณ ไรจน์วิรุฬห์¹ และ สัญญา สิริวิทยาปกรณ์²

¹ภาควิชาวิศวกรรมโยธา คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

39 ม.1 ถ.รังสิต-นครนายก ต.คลองหก อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12120

²ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

50 ถ.พหลโยธิน แขวงลาดยาว เขตจตุจักร จ.กรุงเทพฯ 10900

*Corresponding author Email: thammak.s.r.@en.rmutt.ac.th

(Received: September 14, 2018; Accepted: December 20, 2018)

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดไนเตรดไนโตรเจน (NO₃⁻-N) ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกรีดักชันร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาผงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือเงิน (Ag-TiO₂) ที่เตรียมขึ้นด้วยวิธีการ Composite colloid deposition ภายใต้สภาวะกรดและอุณหภูมิต่ำ โดยการใช้การเจือเงินในปริมาณที่แตกต่างกัน 3 ค่า ได้แก่ 0.1%, 0.5% และ 1.0% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร รวมทั้งศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นด้วยอุปกรณ์ X-ray fluorescence spectrometer (XRF) และ Brunauer, Emmett and Teller analyser (BET) ซึ่งสามารถระบุองค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาและพื้นที่ผิวเฉพาะ โดยผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาผง Ag-TiO₂ ที่เตรียมขึ้นทั้งหมดมีองค์ประกอบของ TiO₂ และ Ag เป็นไปตามที่ต้องการ สำหรับการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดไนเตรดไนโตรเจนที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 100 mg.L⁻¹ as N ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกรีดักชันร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้นร่วมกับแหล่งกำเนิดแสง UVA ที่มีความเข้มแสง 1,000 μW.cm⁻² พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมและดีที่สุดคือ 1.0%Ag-TiO₂ โดยสามารถกำจัดไนเตรดไนโตรเจนโดยมีประสิทธิภาพสูงสุดเท่ากับ 97.55% ที่เวลา 180 min และมีอัตราการกำจัดไนเตรดสูงสุดเท่ากับ 1.08 mg.L⁻¹ as N โดยพิจารณาค่า selectivity (S) ของการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนที่เวลา 90 min ในกระบวนการดังกล่าว พบว่าค่า selectivity ของไนโตรเจนรูปอื่นๆ มีค่าเท่ากับ 7.17%, 2.30% และ 90.53% สำหรับไนเตรด (S_{NO₃⁻}) แอมโมเนีย (S_{NH₄⁺}) และไนโตรเจน (S_{N₂})

คำสำคัญ: โฟโตรีดักชัน ไนเตรดรีดักชัน การเปลี่ยนรูปของไนโตรเจน สารโด้ป

* บทความนี้ได้ถูกนำเสนอบางส่วนในการประชุมวิชาการวิศวกรรมโยธาแห่งชาติ ครั้งที่ 23

ABSTRACT

This research aims to study the efficiency of nitrate (NO_3^- -N) removal by photocatalytic reduction process using Ag doped TiO_2 (Ag-TiO_2) nanopowder catalyst. The Ag-TiO_2 was prepared by composite colloid deposition under low temperature with acid condition. Ag was doped into TiO_2 film by 3 different amounts, i.e. 0.1%, 0.5% and 1.0% weight to volume. The physical characteristics of the catalyst prepared were investigated by X-ray fluorescence spectrometer (XRF) and Brunauer, Emmett and Teller analyser (BET) that can identified elements and specific surface area of the catalyst prepared. The results showed that all of Ag-TiO_2 nanopowder catalyst has the required components. The efficiency of photocatalytic reduction process of nitrate removal was evaluated from nitrate removal with initial nitrate concentration of 100 mg.L^{-1} as N under UVA light source of $1,000 \mu\text{W.cm}^{-2}$. The highest efficiency of photocatalytic reduction process for nitrate removal was 97.55% within 180 min and the highest reaction rate for NO_3^- 1.08 mg.L^{-1} as N. In addition, the selectivity (S) of nitrogen conversion in photocatalytic reduction process 90 min were 7.17%, 2.30% and 90.53%, for nitrite ($S_{\text{NO}_2^-}$), ammonia ($S_{\text{NH}_4^+}$) and nitrogen (S_{N_2}) respectively.

Keyword: Photo reduction, Nitrate reduction, Nitrogen conversion, Dopant

1. บทนำ

แหล่งกำเนิดของน้ำเสียที่มีผลกระทบต่อระบบนิเวศน์ทางน้ำ โดยทั่วไปแล้วแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ น้ำทิ้งจากชุมชน น้ำทิ้งจากภาคอุตสาหกรรม และน้ำทิ้งจากภาคเกษตรกรรม ทั้งนี้ปัญหาหลักของการบำบัดน้ำทิ้งอย่างหนึ่ง คือ น้ำทิ้งที่มีองค์ประกอบของสารอาหารกลุ่มไนโตรเจนและฟอสฟอรัสซึ่งบำบัดได้ยาก และยังเป็นสาเหตุหลักที่ทำให้เกิดสภาวะยูโทรฟิเคชันทำให้น้ำสาหร่ายในแหล่งน้ำเกิดการเจริญเติบโตอย่างรวดเร็ว [1]-[5]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นในการกำจัดไนโตรเจนไนโตรเจน โดยใช้กระบวนการโฟโตคะตะลิติกเรดักชันซึ่งเป็นกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาและแสงอัลตราไวโอเล็ต ทั้งนี้วัตถุประสงค์หลักในงานวิจัยนี้ได้แก่ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือเงิน (Ag-TiO_2) ในปริมาณที่แตกต่างกัน ด้วยวิธี composite colloid deposition รวมทั้งนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมา

ทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัดไนเตรตไนโตรเจนร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะลิติกเรดักชัน

2. อุปกรณ์และวิธีการ

2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผง Ag-TiO_2

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผง Ag-TiO_2 โดยใช้สารตั้งต้นผงไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ผสมกับตัวทำละลายกรดฟอร์มิก (HCOOH) ในอัตราส่วน 1:6.7 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ปรับ pH ให้เท่ากับ 2 ด้วยกรดไนตริก (HNO_3) สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผง 0.1% Ag-TiO_2 , 0.5% Ag-TiO_2 และ 1.0% Ag-TiO_2 เตรียมโดยการเติมซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3) ในอัตราส่วน 0.1%, 0.5% และ 1.0% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร กวนและผสมและไล่อากาศด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 1 hr จากนั้นนำไปล้างปรับ pH ให้เป็นกลาง และทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 hr ซึ่งจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาผง Ag-TiO_2

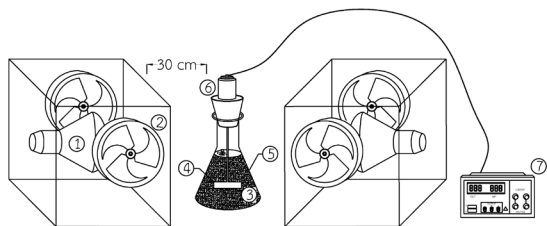
2.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag-TiO₂

สำหรับวิธีวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag-TiO₂ ที่เตรียมขึ้น แสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 อุปกรณ์และวิธีการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag-TiO₂

พารามิเตอร์	วิธีการวิเคราะห์	อุปกรณ์
องค์ประกอบ	X-ray Fluorescence Spectroscopy	Bruker model S8 Tiger
พื้นที่ผิว และ ปริมาตรรูพรุน	Brunauer Emmett and Teller (BET)	Autosorb IQC (BET)

2.3 ชุดทดลอง Photoreactor สำหรับศึกษาการกำจัดไนโตรเจนด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติก



รูปที่ 1 Photoreactor สำหรับกระบวนการโฟโตคะตะลิติก

1. แหล่งจ่ายไฟ
2. พัดลมระบายความร้อน
3. ผง Ag-TiO₂
4. ใบกวน
5. ขวดรูปชมพู่ขนาด 100 mL
6. มอเตอร์
7. แหล่งจ่ายกระแสไฟ

2.4 การหาประสิทธิภาพในการกำจัดไนเตรต

สำหรับการหาประสิทธิภาพในการกำจัดไนเตรต โดยทำการเตรียมน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 100 mg.L⁻¹ as N จากนั้นทำการชั่งผง Ag-TiO₂ ปริมาณ 1

g ในขวดรูปชมพู่ปริมาตร 100 mL และทำการเติมน้ำเสียสังเคราะห์ปริมาณ 100 mL ใช้แผ่นพาราฟิล์มปิดปากครอบขวด หลังจากนั้นนำขวดรูปชมพู่ไปวางระหว่างแหล่งกำเนิดแสงที่มีความเข้มแสง 1,000 $\mu\text{W.cm}^{-2}$ ทำการเก็บตัวอย่างที่เวลา 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120 และ 180 min

2.5 การหาประสิทธิภาพในการกำจัดไนเตรต

สำหรับการศึกษาการเปลี่ยนรูปของไนเตรตทำได้โดยการติดตามความเข้มข้นของไนเตรตที่เปลี่ยนแปลงไปเป็นไนโตรเจนรูปต่างๆ ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการโฟโตคะตะลิติกได้แก่ ไนไตรต์ แอมโมเนียและแอมโมเนียมไนโตรเจนสามารถคำนวณได้ดังสมการ (1)-(3) [6]-[7]

$$S_{NO_2} = \frac{[NO_2^-]_t}{[NO_3^-]_0 - [NO_3^-]_t} \times 100 \quad (1)$$

$$S_{NH_4^+} = \frac{[NH_4^+]_t}{[NO_3^-]_0 - [NO_3^-]_t} \times 100 \quad (2)$$

$$S_{N_2} = \frac{[NO_3^-]_0 - [NO_3^-]_t - [NO_2^-]_t - [NH_4^+]_t}{[NO_3^-]_0 - [NO_3^-]_t} \times 100 \quad (3)$$

โดยที่

S_{NO_2} = การเปลี่ยนรูปของ NO_3^- ไปเป็น NO_2^- (%)

$S_{NH_4^+}$ = การเปลี่ยนรูปของ NO_3^- ไปเป็น NH_4^+ (%)

S_{N_2} = การเปลี่ยนรูปของ NO_3^- ไปเป็น N_2 (%)

$[NO_3^-]_t$ = ความเข้มข้นของ NO_3^- ที่เวลาใดๆ
(mg.L⁻¹ as N)

$[NO_2^-]_t$ = ความเข้มข้นของ NO_2^- ที่เวลาใดๆ
(mg.L⁻¹ as N)

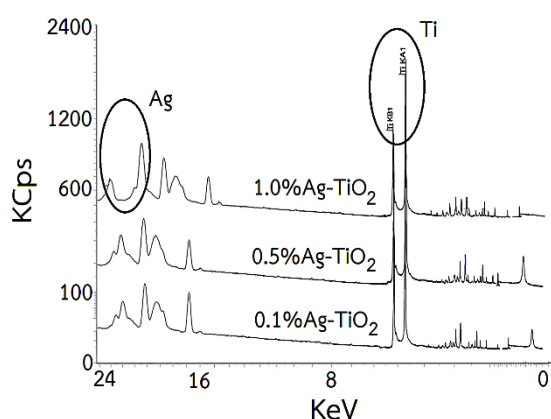
$[NH_4^+]_t$ = ความเข้มข้นของ NH_4^+ ที่เวลาใดๆ
(mg.L⁻¹ as N)

3. ผลการทดลองและวิจารณ์

3.1 ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag-TiO₂

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag-TiO₂ ชนิดต่างๆ ที่เตรียมขึ้นโดยอุปกรณ์ Bruker model

S8 Tiger แสดงดังรูปที่ 2 นอกจากนี้ปริมาณองค์ประกอบสารประกอบต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2



รูปที่ 2 ผลวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาผง Ag-TiO₂ อุปกรณ์ Bruker model S8 Tiger

โดยน้ำหนักเท่ากับ 0.09%, 0.48% และ 0.99% สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาผง 0.1%Ag-TiO₂, 0.5%Ag-TiO₂ และ 1.0%Ag-TiO₂ ตามลำดับ

ในส่วนของการวิเคราะห์พื้นที่ผิวเฉพาะ และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาผง Ag-TiO₂ ที่เตรียมขึ้นโดยอุปกรณ์ Autosorb IQC (BET) สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 3 โดยแสดงให้เห็นถึงพื้นที่ผิวเฉพาะ และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาผง Ag-TiO₂ ที่เตรียมขึ้นดังกล่าวโดยอาศัยเทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิวของรูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจนในการวิเคราะห์

ตารางที่ 3 ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผง Ag-TiO₂

ตัวเร่งปฏิกิริยาผง	พื้นที่ผิวเฉพาะ (m ² .g ⁻¹)	ปริมาตรรูพรุน (m ³ .g ⁻¹)
0.1%Ag-TiO ₂	2.176×10 ²	5.079×10 ⁻⁷
0.5%Ag-TiO ₂	1.276×10 ²	3.572×10 ⁻⁷
1.0%Ag-TiO ₂	1.120×10 ²	2.745×10 ⁻⁷

ตารางที่ 2 ปริมาณองค์ประกอบของสารประกอบต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณโดยน้ำหนัก (%) ของสารประกอบ					
	TiO ₂	Ag	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	อื่นๆ
0.1%	98.70	0.09	0.85	0.15	0.11	0.08
0.5%	97.00	0.48	2.07	0.16	0.18	0.12
1.0%	95.30	0.99	3.33	0.16	0.11	0.11

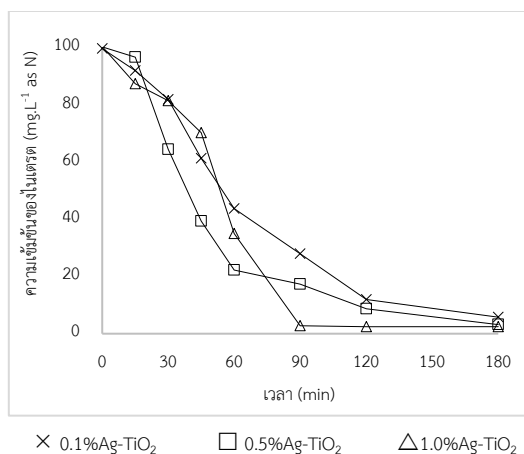
เมื่อพิจารณาผลวิเคราะห์ในรูปที่ 2 และตารางที่ 2 แสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบของสารประกอบและธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาผง 0.1%Ag-TiO₂, 0.5%Ag-TiO₂ และ 1.0%Ag-TiO₂ พบสารประกอบ TiO₂ เป็นองค์ประกอบหลักในปริมาณโดยน้ำหนักเท่ากับ 98.70%, 97.00% และ 95.30% ตามลำดับ ทั้งนี้เมื่อพิจารณาธาตุ Ag ที่มีการเจือลงในตัวเร่งปฏิกิริยาผง TiO₂ ในปริมาณโดยน้ำหนักด้วยอุปกรณ์ Bruker model S8 Tiger แสดงให้เห็นว่าผลการเจือ Ag ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว พบว่าปริมาณ Ag มีปริมาณใกล้เคียงกับปริมาณ Ag ที่มีการเจือลงไปโดยมีค่า

ผลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวเฉพาะ และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาผง Ag-TiO₂ ที่เตรียมขึ้นด้วยอุปกรณ์ Autosorb IQC (BET) โดยมีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผง 0.1%Ag-TiO₂, 0.5%Ag-TiO₂ และ 1.0%Ag-TiO₂ พบว่าการเพิ่มขึ้นของปริมาณ Ag ที่มีการเจือลงในตัวเร่งปฏิกิริยาผง TiO₂ ทำให้พื้นที่ผิวเฉพาะและปริมาตรรูพรุนมีแนวโน้มลดลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งสอดคล้องกับผลงานวิจัยที่ผ่านมา [8]-[9] ที่มีการเติม Ag เป็นสารเจือปนเพิ่มขึ้นทำให้พื้นที่ผิวเฉพาะและปริมาตรรูพรุนลดลง นอกจากนี้งานวิจัยที่ผ่านมายังพบว่าการเติมสารเจือปนตัวอื่นๆ ส่งผลให้พื้นที่ผิวเฉพาะลดลงเช่นเดียวกัน [10]-[11]

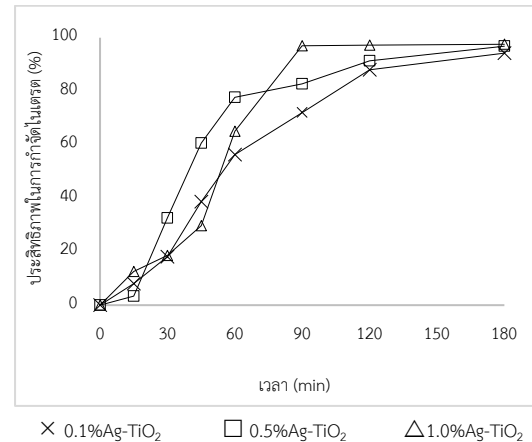
3.2 การศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดไนเตรดในโตรเจนด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิสต์กรีดักชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผง Ag-TiO₂

3.2.1 การติดตามการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนเตรตไนโตรเจนด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกที่กระตุ้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผง Ag-TiO_2

สำหรับการศึกษาการกำจัดไนเตรตด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกที่กระตุ้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผง Ag-TiO_2 ในอัตราส่วน 0.1%, 0.5% และ 1.0% ในการทดลอง พบว่ากระบวนการโฟโตคะตะลิติกที่กระตุ้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผงทั้ง 3 ชนิดส่งผลให้ไนเตรตที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ $100 \text{ mg.L}^{-1} \text{ as N}$ (ตามรูปที่ 3) เมื่อพิจารณาปริมาณสามารถเปลี่ยนรูปการเกิดไนเตรตในรูปแบบต่างๆ โดยผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผง Ag-TiO_2 ที่มีการเติม Ag ในปริมาณที่สูงส่งผลให้สามารถกำจัดไนเตรตได้โดยใช้เวลาน้อยกว่าแต่อย่างไรก็ตามเมื่อเวลาดำเนินไปถึงเวลา 180 min พบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผงทั้ง 3 ชนิดส่งผลต่อการกำจัดไนเตรตได้ไม่แตกต่างกัน โดยมีความเข้มข้นไนเตรตลดลงที่เวลาดังกล่าวเท่ากับ 5.77, 3.17 และ $2.45 \text{ mg.L}^{-1} \text{ as N}$ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาผง 0.1% Ag-TiO_2 , 0.5% Ag-TiO_2 และ 1.0% Ag-TiO_2 ตามลำดับ



รูปที่ 3 ความเข้มข้นของไนเตรตที่เวลาต่างๆ โดยใช้กระบวนการโฟโตคะตะลิติกที่กระตุ้น



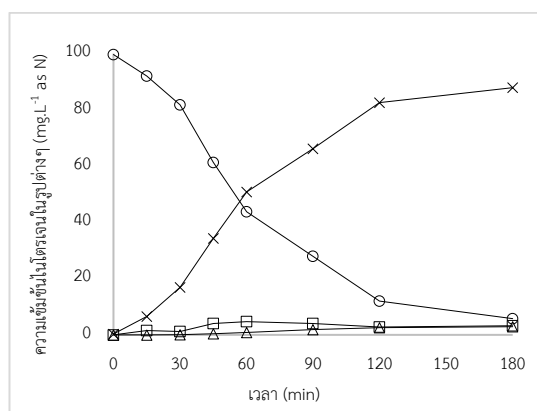
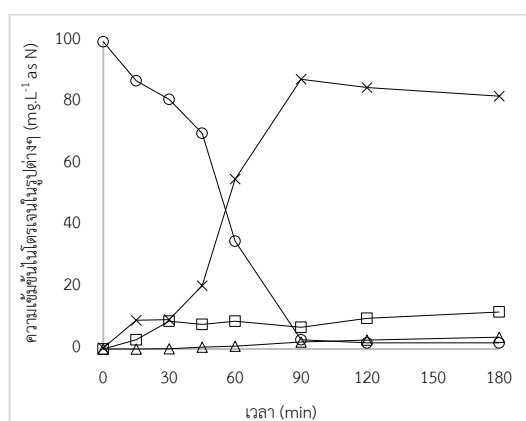
รูปที่ 4 ประสิทธิภาพในการกำจัดไนเตรตด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกที่กระตุ้น

ทั้งนี้ประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดไนเตรตด้วยกระบวนการดังกล่าวที่เวลา 180 min มีค่าเท่ากับ 94.23%, 96.83% และ 97.55% สำหรับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผง 0.1% Ag-TiO_2 , 0.5% Ag-TiO_2 และ 1.0% Ag-TiO_2 ตามลำดับ แต่เมื่อพิจารณาเมื่อเปรียบเทียบกับมาตรฐานคุณภาพน้ำดื่มในภาชนะบรรจุที่ปิดสนิท พ.ศ. 2534 กำหนดให้น้ำดื่มดังกล่าวต้องมีปริมาณไนเตรตไม่เกิน $4 \text{ mg.L}^{-1} \text{ as N}$ [12] ซึ่งจากผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผง Ag-TiO_2 ที่มีการเติม Ag เท่ากับ 1.0% โดยน้ำหนักต่อปริมาตรสามารถกำจัดไนเตรตที่มีความเข้มข้น $100 \text{ mg.L}^{-1} \text{ as N}$ ให้ลดลงเหลือ $2.77 \text{ mg.L}^{-1} \text{ as N}$ ได้ในเวลาเพียง 90 min

3.2.2 การเปลี่ยนแปลงรูปของไนเตรตด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกที่กระตุ้น

จากสมการที่ (1)-(3) ซึ่งใช้อธิบายการเปลี่ยนรูปของไนเตรตที่เปลี่ยนแปลงไปเป็นไนโตรเจนรูปแบบต่างๆ ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการโฟโตคะตะลิติกที่กระตุ้น ทั้งนี้ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าไนเตรตสามารถเปลี่ยนแปลงไปเป็นไนโตรเจนรูปแบบต่างๆ ได้โดยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกที่กระตุ้น โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ตลอดระยะเวลาในการทดลองดังแสดงดังรูปที่ (5)-(7) และเมื่อพิจารณาการเปลี่ยนรูปของไนเตรตไปเป็นไนโตรเจนรูปแบบอื่นๆ ที่เวลา 90 min ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4

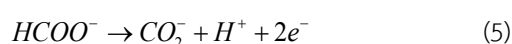
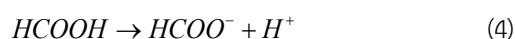
ปีที่ 13 ฉบับที่ 3 เดือน กันยายน – ธันวาคม พ.ศ. 2561

○ NO₃⁻-N □ NO₂⁻-N △ NH₄⁺-N × N₂-Nรูปที่ 5 การเปลี่ยนรูปของไนเตรตที่เวลาต่างๆ ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิสต์กริดักชัน (0.1%Ag-TiO₂)○ NO₃⁻-N □ NO₂⁻-N △ NH₄⁺-N × N₂-Nรูปที่ 7 การเปลี่ยนรูปของไนเตรตที่เวลาต่างๆ ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิสต์กริดักชัน (1.0%Ag-TiO₂)

ตารางที่ 4 การเปลี่ยนรูปของไนเตรตไปเป็นไนโตรเจนในรูปแบบต่างๆ ที่เวลา 90 min

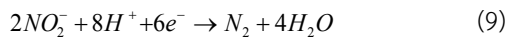
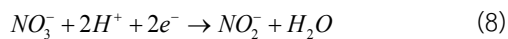
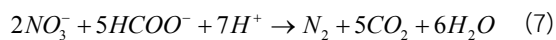
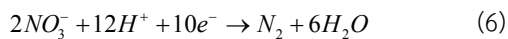
ตัวเร่งปฏิกิริยา	การเปลี่ยนรูปของไนเตรตไปเป็นไนโตรเจนในรูปแบบต่างๆ (%)		
	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	N ₂
0.1%Ag-TiO ₂	9.66	2.38	87.52
0.5%Ag-TiO ₂	7.60	4.27	88.14
1.0%Ag-TiO ₂	7.17	2.30	90.53

จากผลการทดลองเมื่อพิจารณาการเปลี่ยนรูปของไนเตรตไปเป็นไนโตรเจนรูปแบบต่างๆ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1%Ag-TiO₂, 0.5%Ag-TiO₂ และ 1.0%Ag-TiO₂ มีการเปลี่ยนรูปไนเตรตเป็นแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 87.52%, 88.14% และ 90.53% แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Ag-TiO₂ ไนเตรตเปลี่ยนไปเป็นแก๊สไนโตรเจนมากที่สุดที่ระยะเวลา 90 min เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1%Ag-TiO₂, 0.5%Ag-TiO₂



ทั้งนี้เมื่อพิจารณาการใช้กระบวนการโฟโตคะตะลิสต์กริดักชันในการกำจัดไนเตรต โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Ag-TiO₂ ได้รับการกระตุ้นจากแสงที่มีระดับพลังงานมากกว่าขนาดช่องว่างแถบพลังงาน ส่งผลให้อิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์แบนด์ถูกกระตุ้นไปที่แถบการนำเกิดสภาวะขาดอิเล็กตรอนและเกิดช่องว่างที่เรียกว่า โฮล (hole) จึงจำเป็นต้องมีสารให้อิเล็กตรอนเพื่อทดแทนอิเล็กตรอนที่หายไป ในงานวิจัยนี้ใช้กรดฟอร์มิกเป็น (hole scavenger) เนื่องจากเป็นสารให้อิเล็กตรอนที่ดีเมื่อเทียบกับสารอินทรีย์ตัวอื่น เมื่อกรดฟอร์มิกแตกตัวไปเป็นฟอร์เมตจะทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในส่วนนี้เรียกว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังสมการที่ (4)-(5)

สำหรับอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์กริดักชันดังสมการที่ (5) อิเล็กตรอนดังกล่าวจะเคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ ทั้งนี้ในการกำจัดไนเตรตด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิสต์กริดักชัน ไนเตรตจะทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนส่งผลให้ไนเตรตเปลี่ยนรูปไปเป็นแก๊สไนโตรเจนดังสมการที่ (6)-(9) นอกจากนี้ยังเกิดไปเป็นผลิตภัณฑ์ไปเป็นไนโตรเจนรูปแบบอื่นๆ อีก ได้แก่ ไนไตรต์ และแอมโมเนีย ส่งผลให้ความเข้มข้นของไนเตรตลดลงอย่างต่อเนื่องและแปรผันตรงตามเวลา [13]-[20]



ภาพรวมของการทดลองเป็นไปตามกระบวนการโฟโตคะตะลิติกที่ดักจับแสดงให้เห็นว่า กระบวนการดังกล่าวมีศักยภาพในการกำจัดไนเตรตได้ปริมาณสูง โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Ag-TiO₂ ในเตรตเปลี่ยนไปเป็นแก๊สไนโตรเจนมากที่สุดเท่ากับ 90.53% เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนรูปของ ไนเตรตที่เปลี่ยนแปลงเป็นแก๊สไนโตรเจนรูปต่างๆ ได้แก่ ไนไตรต์ และแอมโมเนียซึ่งเป็นสารไม่พึงประสงค์ในกระบวนการดังกล่าวเนื่องจากไนไตรต์เป็นสารมัธยันต์ (intermediate product) เป็นสารกลางที่เกิดขึ้นระหว่างการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกที่ดักจับซึ่งยังไม่สามารถเปลี่ยนแปลงไปเป็นแก๊สไนโตรเจนได้อย่างสมบูรณ์ ทั้งนี้ในส่วนของแอมโมเนียซึ่งเป็นผลของการเปลี่ยนรูปของไนเตรตโดยปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกที่ดักจับอาจต้องมีการนำสู่กระบวนการบำบัดต่อไป เนื่องจากแอมโมเนียที่เกิดขึ้นในกระบวนการดังกล่าวหากปล่อยทิ้งลงสู่แหล่งน้ำตามธรรมชาติสามารถส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเนื่องจากไนโตรเจนดังกล่าวมีความคงตัวและหากมีความเข้มข้นสูงจะส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตที่อยู่ในแหล่งน้ำ รวมทั้งส่งผลกระทบต่อปริมาณออกซิเจนละลายน้ำเนื่องจากกระบวนการย่อยสลายไนโตรเจนในรูปดังกล่าวต้องใช้ออกซิเจนในกระบวนการ ส่งผลให้เกิดภาวะขาดออกซิเจนในแหล่งน้ำ โดยกรมควบคุมมลพิษได้กำหนดความเข้มข้นของแอมโมเนียในมาตรฐานคุณภาพน้ำผิวดิน ประเภทที่ 2 (ใช้ประโยชน์เพื่อการประมง การอนุรักษ์สัตว์น้ำ) สูงสุดไม่เกิน 0.5 mg.L⁻¹ as N [21]

4. สรุป

งานวิจัยดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ag-TiO₂ ด้วยวิธีการ Composite colloid

deposition โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมีคุณสมบัติที่เหมาะสมสำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะลิติกที่ดักจับโดยพิจารณาจากผลการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นด้วยอุปกรณ์ BET และ XRF รวมทั้งนำตัวเร่งปฏิกิริยา Ag-TiO₂ ที่เตรียมขึ้นไปทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัดไนเตรต ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมและดีที่สุดคือ 1.0%Ag-TiO₂ โดยสามารถกำจัดไนเตรตได้เท่ากับ 97.23% และเปลี่ยนไปเป็นแก๊สไนโตรเจนได้สูงสุดเท่ากับ 90.53% ที่เวลา 90 min

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณแหล่งทุนงบประมาณสำหรับการทำงานวิจัยในครั้งนี้ ได้แก่ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี และสำนักงานคณะกรรมการการงานวิจัยแห่งชาติ (วช.) ที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัย ประจำปี 2561 ส่งผลให้งานวิจัยดังกล่าวเป็นไปด้วยความเรียบร้อยและสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] T. Yang, K. Doudrick, and P. Westerhoff, "Photocatalytic reduction of nitrate using titanium dioxide for regeneration of ion exchange brine," *Water Research*, vol. 47, pp. 1299-1307, December 2013.
- [2] H. O. Tugaoen, S. Gercia-Segura, K. Hristovski, and P. Westerhoff, "Challenges in photocatalytic reduction of nitrate as a water treatment technology," *Science of the Total Environment*, vol. 599-600, pp. 1524-1551, May 2017.
- [3] D. Bamba, M. Coulibaly, and D. Robert, "Nitrogen-containing organic compounds: origins, toxicity and conditions of their

- photocatalytic mineralization over TiO_2 ,” *Science of the Total Environment*, vol. 580, pp. 1489-1504, December 2016.
- [4] M. Hou, Y. Tang, J. Xu, Y. Pu, A. Lin, L. Zhang, J. Xiong, J. Yang, and P. Wan, “Nitrate reduction in water by aluminum-iron alloy particles catalyzed by copper,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, pp. 2401-2407, August 2015.
- [5] P. Thongchai, “Biological removal of nitrogen and phosphorus,” *Environmental Engineering Association of Thailand*, Bangkok, 2001, pp. 50-120.
- [6] K. Doudrick, T. Yang, K. Hristovski, and P. Westerhoff, “Photocatalytic nitrate reduction in water: managing the hole scavenger and reaction by-product selectivity,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 136-137, pp. 40-47, February 2013.
- [7] K. Kobwittaya, and S. Sirivithayapakorn, “Photocatalytic reduction of nitrate over TiO_2 and Ag-modified TiO_2 ,” *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 18, pp. 291-298, February 2014.
- [8] S. Nasser, M. Fazlzadehdavilb, A. Mahvi, and M. Gholami, “Application of Ag-doped TiO_2 nanoparticle prepared by photodeposition method for nitrate photocatalytic removal from aqueous,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 37-39, pp. 7137-7144, November 2013.
- [9] B. Naik, C. H. Manoratne, A. Chandrashekhar, A. Iyer, V. H. Prasad, and N. N. Ghosh, “Preparation of TiO_2 , Ag- TiO_2 nanoparticle and TiO_2 -SBA-15 nanocomposites using simple aqueous solution-based chemical method and study of their photocatalytic activity,” *Journal of Experimental Nanoscience*, Vol. 8, pp. 462-479, April 2013.
- [10] J. V. Hernández, S. Coste, A. G. Murillo, F. C. Romo, and A. Kassiba, “Effect of metal doping (Cu, Ag, Eu) on the electronic and optical behavior of nanostructured TiO_2 ,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 710, pp. 355-363, March 2017.
- [11] J. Nadolna, D. Arenas-Esteban, M. Gazda, and A. Zaleska-Medynska, “Pr-doped TiO_2 . The effect of metal content on photocatalytic activity,” *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, vol. 50, pp. 515-525, January 2014.
- [12] Notification of the ministry of public health No. 61. (1981). Drinking water in sealed container. 24 September 1981.
- [13] A. V. Lozovskii, I. V. Stolyarova, R. V. Prikhod'ko, and V. V. Goncharuk, “Research of photocatalytic activity of the Ag/ TiO_2 catalysts in the reduction reaction of nitrate-ions in aqueous media,” *Physical Chemical of Water Treatment process*, Vol. 31, pp. 360-366, May 2009.
- [14] Y. A. Shaban, A. A. El Maradny, and R. K. Al Farawati, “Photocatalytic reduction of nitrate in seawater using C/ TiO_2 nanoparticles,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 328, pp. 114-121, May 2016.
- [15] D. B. Luiz, S. Floriani Andersen, C. Berger, and H. J. José. “Photocatalytic reduction of nitrate ions in water over metal-modified TiO_2 ,” *Journal of*

- Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 246, pp. 36-44, August 2012.
- [16] W. Gao, R. Jin, J. Chen, X. Guan, H. Zeng, F. Zhang, and N. Guan, "Titania-supported bimetallic catalysts for photocatalytic reduction of nitrate," *Catalysis Today*, vol. 90, pp. 331-336, 2004
- [17] O. Soares, M. Pereira, J. Órfão, L. Faria, and C. G. Silva, "Photocatalytic nitrate reduction over Pd-Cu/TiO₂," *Chemical Engineering Journal*, vol. 251, pp. 123-130, April 2014.
- [18] E. Choi, K. Park, H. Lee, M. Cho, and S. Ahn, "Formic acid as an alternative reducing agent for the catalytic nitrate reduction in aqueous media," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 25, pp. 1696-1702, January 2013
- [19] J. Sá, C. A. Agüera, S. Gross, and J. A. Anderson, "Photocatalytic nitrate reduction over metal modified TiO₂," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 85, pp. 192-200, July 2009.
- [20] H. T. Ren, S. Y. Jia, J. J. Zou, S. H. Wu, and X. Han, "A facile preparation of Ag₂O/P25 photocatalyst for selectivity reduction of nitrate," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 176-177, pp. 53-61, March 2015.
- [21] Notification of the national environmental board No. 27. Sea water quality standard. 2006.